## (54) POLYPROPYLENE POLYMER COMPOSITION

(11) 1-31845 (A)

(43) 2.2.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-186596 (22) 28.7.1987

(71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) TORU SHIBATA(3)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08L23/10,C08L23/16

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved low-temperature impact resistance, surface gloss, adhesive strength of coating film, etc., and useful for interior or exterior trims of automobile, housing part for electric appliance, etc., by compounding a PP polymer with a specific ethylene-α-olefin copolymer at a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) 40-95pts.wt., preferably 50-90pts.wt. of a PP polymer (preferably having a melt flow rate of 1.2-50g/10min (at 230°C)] and (B) 60-5pts.wt., preferably 50-10pts.wt. of an ethylene-a-olefin copolymer having an a-olefin content of 55-80wt.%, a Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) of 50-150, preferably 60-120, a ratio of weight-average molecular weight (Mw) to number-average molecular weight (Mn) (Mw/Mn) of 2-6, preferably 2-5 and an iodine value of 0-20, preferably 0-15.

## (54) PROPYLENE POLYMER FILM

(11) 1-31846 (A) (43) 2.2.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-187719 (22) 29.7.1987

(71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) MAKOTO IIDA(2)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08L23/12,C08F2/00,C08F210/16//(C08L23/12,C08L23:16)

PURPOSE: To provide the titled film containing a crystatline PP component and an ethylene-propylene random copolymer component at a specific ratio, having low content of gel and fish eye and exhibiting excellent freeze-resistance, low-temperature impact resistance and antiblocking property.

CONSTITUTION: The objective film is composed of (A) 55~98wt.% of crystalline PP component and (B) 2~45wt.% of an ethylenepropylene random copolymer component. The ratio of  $\{\eta\}_{EF}/\{\eta\}_{FF}$  of the film is 0.5~2.0 wherein  $\{\eta\}_{FF}$  and  $\{\eta\}_{EF}$  are intrinsic viscosity values of the components A and B, respectively. The polymer composition is produced preferably by using a prescribed mixture of the above components as a raw material monomer and carrying out two-stage polymerization of the monomer using a stereoregular catalyst.

## (54) POLYPROPYLENE POLYMER COMPOSITION

(11) 1-31847 (A)

(43) 2.2.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-187927 (22) 28.7.1987

(71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) TORU SHIBATA(2)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08L23/12//(C08L23/12,C08L23:16,C08L51:06)

PURPOSE: To obtain a polypropylene polymer composition having excellent impact resistance, especially a low-temperature impact resistance without lowering rigidity, by adding an ethylene-a-olefin(-polyene) random copolymer and a specific thermoplastic polymer to a base polymer.

CONSTITUTION: The objective polymer composition is composed of (A)  $50 \sim 90$  pts. wt. of a polypropylene polymer having an MFR of preferably  $0.1 \sim 50g/10$  min, (B)  $5 \sim 40$  pts. wt. of an ethylene- $\alpha$ -olefin random copolymer and/or ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene random copolymer preferably having an  $\alpha$ -olefin content of  $15 \sim 80$  wt.% and a Mooney viscosity of  $10 \sim 350$  (the iodine value of the polyene is  $1 \sim 30$ ) and (C)  $3 \sim 30$  pts. wt. of a thermoplastic polymer produced by polymerizing a monomer containing aromatic vinyl monomer in the presence of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer and/or ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene copolymer.

## ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭64-31846

@Int.Cl.1	識別記号	庁内整理番号		@公開	昭和64年(	198	9)2月2日
C 08 L 23/12 C 08 F 2/00	L C E M A F	7311-4 J 7224-4 J					
210/16 //(C 08 L 23/12	101 MJN	8319-4J					
23:16)			審査請求	未請求	発明の数	1	(全8頁)

9発明の名称

プロピレン重合体フィルム

到特 願 昭62−187719

❷出 願 昭62(1987)7月29日

 砂発
 明
 者
 飯
 田
 信

 砂発
 明
 者
 草
 原
 政
 隆

 砂光
 明
 者
 碳
 貝
 零

 砂出
 頭
 人
 出光石油化学株式会社

 砂代
 理
 人
 弁理士
 穂
 哲夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

#### 明細書

# 1. 発明の名称 プロビレン重合体フィルム

## 2. 特許請求の範囲

発明の詳細な説明
 (産業上の利用分野)

本発明はプロピレン重合体フイルムに関し、より詳しくは、ゲル、フィッシュアイの少ない、耐寒性、低温耐衝撃性、アンチプロッキング性に優れた単層または多層のプロピレン重合体フィルムに関する。

#### 〔從来の技術〕

プロピレン重合体系フィルムは開性が高く、透明性が良好であり、かつ安価であるので、積々の 包装材料に使用されている。しかし、これらは耐 寒性および低温耐衝撃性に劣り、用途が限定され ている。

これらの欠点を改良するために、耐衝撃性プロックプロピレン重合体として市販されているエチレン・プロピレン共重合体組成物を使用することが考えられるが、従来のブロックプロピレン重合体組成物を使用したものはゲルが多く、商品価値の点で問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、従来の問題点を解消したゲル、フィッシュアイの少ない、 耐寒性、低温耐衝撃性、アンチブロッキング性等に使れたプロピレン重合体フィルムを提供しようとするものである。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記事情に基づいて極々検討を 行った結果、特定の結晶性ポリプロピレン部と特 定のエチレンープロピレン共産合部を特定の割合 で含有するプロピレン重合体組成物を用いること によりゲル、フィッシュアイの少ない、耐寒性、 低温耐衝撃性およびアンチプロッキング性に優れ たフィルムが得られることを見出し本発明を完成 するに到った。

すなわち、本発明のプロピレン選合体フィルムは、結晶性ポリプロピレン部 (a) 成分) とエチレンープロピレンランダム共風合部 (内成分) を含有するプロピレン置合体組成物であって、前記(a) 成分と前記(4) 成分との合計量を100重量がとしたときに、前記(a) 成分の含量が55~98重量が、

合体である。

前記プロピレン、エチレン以外の他のオレフィ ンとしては、例えば、1-プテン、1-ペンテン、 1-ペキセン、1-ペプテン等の直額 $\alpha-モノオ$ レフィン: イソプテン、4-メチル-1-ペンテン、ネオペキセン等の分枝 $\alpha-モノオレフィン:$  ここで、前記極限粘度の比( $\eta$ ) $_{rr}$ /  $[\eta$ ) $_{rr}$ の好ましい範囲は、 $0.7\sim1.8$ である。

(a)成分の含量が98重量%を超えると耐衝撃性が低下し、55重量%未満であると開性が低下する。また、振限粘度の比が20を超えるとゲルが多発し、0.5未満であると耐衝撃性が低下する。

ここで、前記(A成分は、プロピレンもしくはアロピレン含有モノマーを立体規則性触媒等を用いて重合することによって得ることが可能な、プロピレン単位からなるプロピレン単独置合体もしくは、重合体中に4重量 知以下のエチレン単位もしくは、プロピレン、エチレン単位以外の他のオレフィン単位を含有する実質的なプロピレン単独重

ブタジエン、イソプレン、1、3 - ペンタジェン 等のαージエン類等を挙げることができる。

なお、この他のオレフィンの含有量は、通常、 公知のポリプロピレン、プロピレンーエチレンコ ポリマー中に含有されている程度の範囲内に選定 することができる。

よって求められる。

 $(\pi) = a (\pi) = r + (1-a) (\pi)_{rr} (1)$   $(\pi) = r - 1/a (\pi) = -(1/a - 1) (\pi)_{rr} (2)$ 

本発明のプロピレン貫合体組成物は、その剛性をさらに向上させるという観点からアイソタクチックペンタッド分平(I)が、(1) ≥ -1.02 [ヵ],,は前記と同様の意味である。)を満足するものであることがより好ましい。

ここでアイソタクチックペンタッド分率とはA.

ZambellloによってMacromole
cules、6、925 (1973) に発表された方法、すなわち<sup>13</sup>C~NMRを使用する方法で だ定されるボリプロピレン分子額 (回成分) 中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。 換含すれば、アインタクチックペンタッド分離は プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合 した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の 分率である。ただし、ピークの帰属に関しては、

はこれらの所定の混合物を原料モノマーとする二 段重合法、多段重合法などの公知の方法を挙げる ことができる。なかでも立体規則性触媒を用いる 二段重合法が好速に用いられる。

本発明のプロピレン重合体組成物、あるいは前記(a)成分、(b)成分等の成分としての重合体は、通常、立体規則性重合に用いられるプロピレン、エチレン、プロピレンとエチレンの混合物、あるいはこれらに前記プロピレンとエチレン以外の他オレフィンを通量含有する混合物等を原料モノマーとして用いて立体規則性重合により製造することができる。

以下に、この発明の方法に、好適に用いられる
二段重合法について説明する。

重合に用いられる立体規則性触媒は、エチレン、 プロピレンなどの立体規則性重合反応に一般に使 一用される触媒であり、通常は、少なくとも遷移金 減のハロゲン化物と有機アルミニウム化合物とか ら調製される触媒である。ここで、遷移金属のハ ロゲン化物としては、チタンのハロゲン化物が好 Macromolecules、8、687(1975)に記載の上記文献の訂正版に基づいて行った。具体的には、13C-NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの強度分率としてアイソタクチックペンタッド単位を測定する。

なお、本発明におけるアイソタクチックペンタッド分率の値は、得られた結晶性ポリプロピレンポリマーそのままの値であって、抽出、分別等をした後のポリマーについての値ではない。

次に、本発明のプロピレン重合体組成物の製造 法の例について説明する。

本発明のプロピレン重合体組成物は、前記(a) 成分と(a) 成分を所定の割合で含有するものであるが、この組成物の製造法としては、例えば、別々に製造して得られた前記(a) 成分および/または(a) 成分を主成分とするプロピレン(共) 重合体と(b) 成分および/または(b) 成分を主成分とするエチレンープロピレン共重合体とを混練する方法、プロピレン、エチレン、その他の添加物オレフィンあるい

ましく、例えば、四塩化チタン、三塩化チタンが 挙げられる。そして、特に三塩化チタンが好適で ある。三塩化チタンとしては、四塩化チタンを植 々の方法で選元したもの;これらをさらにポール ミル処理および/または溶媒洗浄などの処理をし て活性化したもの;三塩化チタンまたは三塩化チ タン共晶体(例えば、TiCI。+1/3人iC 12) をさらにアミン、エーテル、エステル、イ オウ、ハロゲンの誘導体、前機もしくは無機の窒 業化合物またはリン化合物等と共粉砕処理したも の;エーテル化合物の存在下に被状化した三塩化 チタンから折出させて得られるもの:特公昭53 - 3 3 5 6 号公報に記載された方法により得られ たもの;などを挙げることができる。また、チタ ンのハロゲン化物をマグネシウム化合物の上に担 持せしめたものも用いることもできる。

前記有機アルミニガム化合物としては、次式AIR。X<sub>2</sub>-a

(ただし式中、Rは炭素数1~10のアルキル签、 アルコキシ基またはアリール基を表し、Xはハロ ゲン原子を表し、mは0 < m ≤ 3 の実数を表す。 ) で示される化合物が好適である。

具体的には、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーnープリピルファルミニウム、トリーnープリロロウム、アルミニウムモノブロロンエチルアルミニウムモノアイド、ジェチルアルミニウムモノインプトキサイド、ジテルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムモノハーライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムシークロライド、エチルアルミニウムシークロライド、エチルアルミニウムシートである。

立体規則性触媒は、これらの触媒成分を所定の 割合に配合もしくは混合することによって得ることができる。各触媒成分の配合もしくは混合割合 は、原子比A1/M(ただし、MはT1等の選移 金属原子)で、0.1~1000の範囲に股定する ことができるが、通常は1~100程度とすれば

不活性炭化水素が好適に使用でき、具体的には例 えば、ペンタン、ヘキサン、ヘアタン、シクロヘ キサン、ペンゼン、トルエンなどをあげることが できる。

前記(a)成分と(b)成分との極限結度およびその比 は触媒の種類、各段階における重合温度などの重 合条件、重合の際に使用する水素がスなどの分子 受阻節剤の使用量を調節・選択することにより調 整することができ、一方、前記アイソタクチック ペンタッド分率(I)は、重合触媒の種類および 重合温度等の重合条件を調節・選択することによ り前記の値の範囲に顕整することができる。

二段重合法は、前記原料モノマー前記触媒、溶 媒、重合条件などを選択・調節して、例えば、以 下のような方法で行うことができる。

すなわち、本発明のプロピレン重合体組成物として、例えばプロピレンおよびプロピレン以外の αーオレフィンとしてエチレンを選択したプロピ レン重合体組成物を二段重合法により製造する場合、一段目では、重合体中におけるエチレン単位 よい。また、第3成分として、例えば、アルコール、アルデヒド、エーテル、エステル、ラクトン、ケトン、アミン、アミド、有機リン化合物、有機ケイ素化合物、チオール、チオエーテル、チオエステルのような電子供与性化合物を用いることもできる。

このような立体規則性触媒は、通常用いられている量および各成分の組み合わせなどにおいて、 置合反応の各段階で用いられる。

各段の重合条件は、温度が通常0~100で好ましくは30~90で、圧力が通常0.01~45 は/ ログましくは0.05~40 は/ ロ程度とすればよい。重合の方法としては、公知の方法を適用することができ、例えば、スラリー重合、溶液重合、気相重合、オレフィンモノマーを媒体とした被相重合等をあげることができる。

これらの中では特に気相重合、液相重合が好ましい。

なお、重合に際して溶媒を用いる場合には、その の溶媒として、通常、脂肪族、脂環族、芳香族の

の含有量が《重量光以下であるプロピレン単独 童合体および/またはプロピレンーエチレン共立合体を全重合体の55~98重量光、生成させるように管理する。これは、プロピレンとエチレンとの原料組成などを調節することによって容易に達成することができる。

この一段目におけるエチレン単位の含有量が 4 重量%よりも多いプロピレンーエチレン共無合体 を用いた場合には、得られる組成物の開性が著し く低下し、かつアンチブロック性が非常に劣るも のとなるため不適である。

二段目では、前記一段目の重合反応で得られたプロピレン単独重合体および/またはプロピレン・ユチレン共重合体の存在する反応器内にエチレンを、またはエチレンとプロピレンとを新たに供給して、反応器内を所定の重合条件とすることにより、第2段目の重合反応を起こさしめ、プロピレンーエチレン共重合体を全重合体の2~45重量%生成させるように管理する。このようにして、この発明において用いられる組成物を得ることが

できる.

このようにして得られたプロピレン重合体組成物は、必要に応じて公知の方法によって、分離回収、洗浄、乾燥などの後処理を施した後、二軸延伸フィルム、無延伸フィルム、インフレーションフィルムなどの単層フィルム、各種積層フィルムに成形して広範囲の用途に好適に利用することができる。

なお、上述のようにして得られたプロピレン重合体組成物の材末等を用いてフィルムを製造する際、必要に応じて適量の無安定剤、酸化防止剤、整外線吸収剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、中和剤、清剤、造核剤、着色剤、飼料その他の添加剤および無機質充填剤などを配合することができる。また、耐衝整性向上等の目的でエチレンプロピレンゴム、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体を配合することもできる。

このようにして得られた本発明のプロピレン重 合体組成物からなるフィルムは、ゲル、フィッシュアイが少なく、耐寒性、低温耐衝撃性、アンチ

うにプロピレン-エチレン混合物および計量された水素を供給し、120分間重合を行った。次いで、未反応ガスを脱気し、得られた白色粉末状ポリマーに酸化防止剤を添加してペレット化した。

#### 21 無延伸フィルムの製造

上記(1)で得られたペレットをTダイに連結するスクリュー径 4 0 mmの押出機に供給し、温度 2 8 8 でで押出し、 2 5 でに温調されたチルロールで冷却し、厚さ 3 0 μのキャストフイルムを成形した。

## 実施例 2、3、比較例 1、2

実施例 1 (1)において、各段における生成ポリマーの係限粘度とエチレン/プロピレン比を変化させたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。

#### 比較例 3

実施例 1 (i) において、第 2 段階の反応を行わないでプロピレンホモポリマーを製造し、実施例 (

ブロッキング性に優れたフィルムである。

#### (実施例)

#### 実施例 1

## (1) 重合体組成物の製造

内容積10 gの機律機付オートクレーブを十分 窒素ガスで置換した後、乾燥処理したポリプロピレンパウダー20gを投入した。その後、ジエチルアルミニウムクロリド1.0gと三塩化チタン0.3gを加えた。

第1段階の重合反応は、重合温度を75℃に維持し、生成するポリプロピレンが所定の極限粘度になるように計量された水素および反応圧力が30 km/odになるようにプロピレンを連続的に供給し、120分間獲拌しながら重合を行った。しかる後、未反応プロピレンを除去し、重合温度を55℃まで下げた。得られたポリマーの〔1〕を第1表に示す。

次に第2段階の重合反応は、温度を5.5 ℃に維持しながら、所定の (マ) \*\*/(マ) \*\*になるよ

切と同様に行った。

### 比较例 4

実施例1(1)の第1段階において、エチレンとプロピレンを供給し、第2段階は行わないでプロピレンーエチレンランダム共宜合体(エチレン含有量3度量%)を製造し、実施例1(2)と同様に行った。

## 実施例 4、5、比較例 5

### (1) 監合体組成物の製造

実施例 1 (1) において、各段における生成ポリマーの極限粘度とエチレン/プロピレン比を変化させたこと以外は同様に行った。

## (2) 二軸延伸フィルムの製造

上記(1)で得られたペレットをTダイに連結するスクリュー後35 mmの押出機に供給し、温度280で7押出し、30でに温調されたチルロールで冷却固化し、厚さ400μの未延伸フイルムを成形した。これをテンター式二軸延伸機を用いて、

温度160で、二軸方向に延伸倍率各4倍、延伸 速度200 m/分の条件で同時二軸延伸して厚さ 30 mのフィルムを製造した。

#### 比較倒6

比較例3のプロピレンホモポリマーを用いて実 節例4四と同様に行った。

#### 実施例 6、7、比較例 7

#### (1) 重合体組成物の製造

実施例 1 (1)において、各段における生成ポリマーの極限粘度とエチレン/プロピレン比を変化させたこと以外は同様に行った。

## 凶 インフレーションフイルムの製造

上記(1)で得られたペレットをスクリュー径50mの下吹きインフレーション成形機に供給し、押出温度210で、フロストライン高さ250m、プローアップ比1.5、冷却水温30で、折径250mの条件で製膜し、厚さ30μのフィルムを得た。

グラフ (引張速度 20 /分) を用いてフィルム間 の密着強度を測定した。

フィルム街撃強度:東洋精機鋼製、フィルムイン パクトテスターを用いて直径1インチの衝戦ヘッドを使用し、容量30kg-caの条件下で得られた エネルギー値(kg-ca)を厚みで鉄した値。

#### 比較例8

比較例4のプロピレン-エチレンランダム共富 合体を用いて実施例6回と同様に行った。

#### 比較例 9

実施例100において、第2段階の反応を行わないでプロピレンホモポリマーを製造し、実施例6 のと同様に行った。

以上の実施例および比較例で得られたフィルムの物性を表した示す。

なお表中の物性の測定は以下のように行った。 フィッシュアイ:竹中システム機器無製、欠点検 出装置(タイプTDー282改良型)を用いてフ イルム1,000 diあたりの0.2 xx以上のフィッ シュアイを測定した。

プロッキング性 : 60 ℃の恒温槽内でフィルム 密着面 1 cal あたり 3 6 g の荷重を加え、 3 時間放 置する。 その後、荷重を取り除き、恒温恒温 (2 3 ℃、 50 %) に 60 分間放置したのち、オード

第1表

		実施例 1	実施例2	実施到3	比较例1	出版第12	出统例3	比較例 4	実施例 4	実施例5
	結晶性ポリプロピレン部合量(wt2)	8.0	8 8	6 B	7 7	8 4	100	100	8 1	9 0
缸	共連合部合量(wt2)	2 0	12	3 2	2 3	16	0	0	19	10
成	(7) FF (d1/g)	2.15	2.40	2.23	1.81	1.36	2.10	1.78	2.23	1.50
物	(7) zr (d1/g)	2.67	2.2 1	2.18	4.26	4.21	-	-	2.78	2.0
性	(7) xr/(7) rr	1.24	0.92	0.98	2.35	3.10	-	-	1.25	1.33
状	-1.02 (7) 77+96.0	9 3. 8	9 3. 5	9 3. 7	9 4. 2	9 4. 6	9 3. 9	-	9 3.7	9 4.5
	(1)	9 5. 5	9 5. 2	9 5. 4	9 6. 2	9 6.7	9 5.7	-	9 5. 4	9 6.3
特	フィッシュアイ(個/1000cml)	1	1	3	6.4	4 2	2	2	1	2
性	ブロッキング性 (g/100cd)	7.5	9.8	1 3	1 0	15	17	4 1	15	13
	フィルム衝撃強度(kg・ca/ca)	9200<	9200<	9200<	9200<	9200<	3400	5100	9200<	9200<

第1衷(統き)

		比较515	H#0916	実施例 6	実施例?	比较例7	<b>注章交</b> 5/18	H#X5919
	結晶性ポリプロピレン部合量 (wct)	8 1	100	8 5	8 0	8 6	100	100
粗	共重合部含量(wtX)	19	0	15	2 5	14	٥	0
应	(d1/g)	1.45	2.10	1.69	1.85	1.4,5	1.78	1.63
物	(7) Er (d1/g)	4.52	-	1.98	1.73	4.23	-	-
性	(7) xr/ (7) rr	3.12	ļ —	1.17	0.94	2.91	-	- '
状	-1.02 (7) ++95.0	9 4.5	9 3. 9	9 4.3	9 4.1	9 4.5	-	9 4. 3
	(1)	9 6.4	9 5.7	9 6.0	9 6.0	9 6. 2	-	9 6. 3
物	フィッシュアイ (個/1000억)	5 8	2	2	3	5 2	3	3
性	ブロッキング性 (8/100억)	17	4 2	7	9	10	1 2	7
	フィルム街撃強度(kg・ca/ca)	9200<	6900	9200<	9200<	9200<	3300	2800

〔発明の効果〕

本発明のプロピレン重合体フイルムはゲル、フィッシュアイが少なく、耐寒性、低温衝撃性、アンチブロック性に優れて考おり、単層フイルム、各種積層フイルムとして有用であり、その工業的価値は極めて大である。

出題人 出光石油化学株式会社 代理人 弁理士 總高 哲夫